

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-171363

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.Cl.

C07C381/12
G03F 7/004
G03F 7/039

(21)Application number : 2001-372870

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.2001

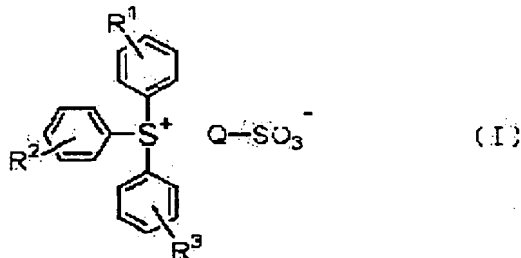
(72)Inventor : MIYA YOSHIKO
KAMIYA YASUNORI
KUSUMOTO TAKEHIRO

(54) SULFONIUM SALT AND ITS USE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new sulfonium salt, and a chemically amplified positive- type resist composition containing the sulfonium salt and a resin component, suitable for excimer laser lithography and having excellent resolution and profile.

SOLUTION: The new sulfonium salt is expressed by formula (1) (R1, R2 and R3 are each independently H, OH, a halogen, a 1-6C alkyl or a 1-6C alkoxy; and Q is an alicyclic hydrocarbon group substituted with at least one fluorine atom). The chemically amplified positive-type resist composition contains the compound of formula (1) in combination with a resin containing a polymer unit having a group unstable to acids, insoluble or scarcely soluble in an alkali and changed to be soluble in an alkali by the action of an acid.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

23.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-171363

(P2003-171363A)

(43) 公開日 平成15年6月20日 (2003. 6. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
C 0 7 C 381/12		C 0 7 C 381/12	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 4 H 0 0 6
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2001-372870 (P2001-372870)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成13年12月6日 (2001. 12. 6)	(72) 発明者	宮 芳子 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	上谷 保則 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)

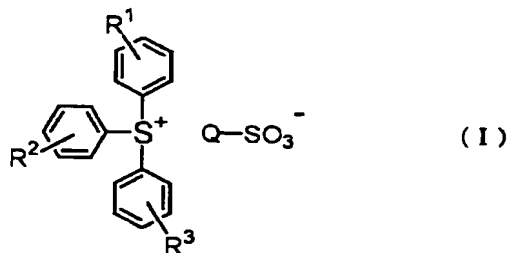
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホニウム塩及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 新規なスルホニウム塩を提供するとともに、これと樹脂成分とを含有し、エキシマレーザリソグラフィに適した、解像度やプロファイルに優れた化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供する。

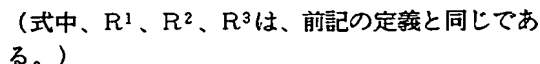
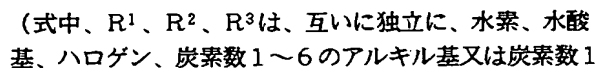
【解決手段】 [1] 下式 (I) で示されるスルホニウム塩。



(式中、R¹、R²、R³は、互いに独立に、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。式中、Qは、少なくとも一つのフッ素で置換されている脂環式炭化水素基を示す。)

[2] 酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂と、[1]に記載の化合物とを含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【讀求項1】下式（I）で示されるスルホニウム塩。

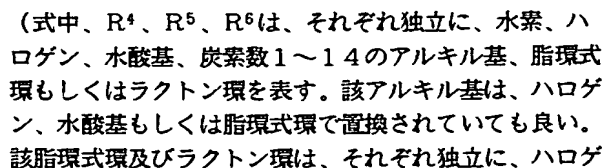


【請求項4】酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂と、請求項1～3のいずれかに記載の化合物とを含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。

【請求項5】樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位の含有率が、10～80モル%である請求項4に記載の組成物。

【請求項6】樹脂中の酸に不安定な基を持つ重合単位が、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル及び/又は(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルの重合単位である請求項4又は5に記載の組成物。

【請求項7】樹脂がさらに、下式（ⅠⅠⅠ）で示される重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位を含有する請求項4～6のいずれかに記載の組成物。



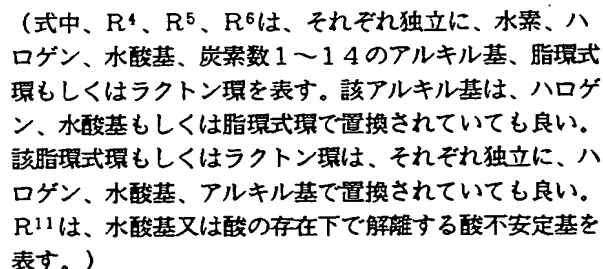
～6のアルコキシ基を表す。式中、Qは、少なくとも一つのフッ素で置換されている脂環式炭化水素基を示し、該脂環式炭化水素基は、水酸基、フッ素以外のハロゲン、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていても良い。該アルキル基及び該アルコキシ基は、それぞれ独立に、水酸基又はハロゲンで置換されていても良い。)

【請求項2】式(Ⅰ)におけるQが、脂環式炭化水素基における水素が全てフッ素で置換されている基である請求項1記載のスルホニウム塩。

【請求項3】下式（II）で示されるスルホニウム塩。

ン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い。n又は1は、0～4の整数を表す。R₇、R₈は、それぞれ独立に、水素又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R₉とR₁₀のいずれか又は両方は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されている炭素数1～6のアルキル基である。R₁₁は、水酸基又は酸の存在下で解離する酸不安定基を表す。)

【請求項8】樹脂がさらに、下式（IV）で示される重合単位から選ばれる少なくとも1種の重合単位を含有する請求項4～8のいずれかに記載の組成物。



【請求項9】さらに、塩基性化合物をクエンチャーとして含有する請求項4～8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】樹脂100重量部に対して、塩基性化合物が0.001～1重量部の範囲である請求項9に記載

(3) 003-171363 (P2003-ch'63

の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なスルホニウム塩、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のレジスト組成物及び重合開始剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工には、通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長436nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザーと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長157nmのF₂エキシマレーザーが有望視され、その後は波長13nm以下の軟X線 (EUV) が光源として提案されている。

【0003】エキシマレーザー等の、g線、i線より短い波長の光源は照度が低いため、レジストの感度を高める必要があることから、スルホニウム塩から露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが通常用いられる。

【0004】

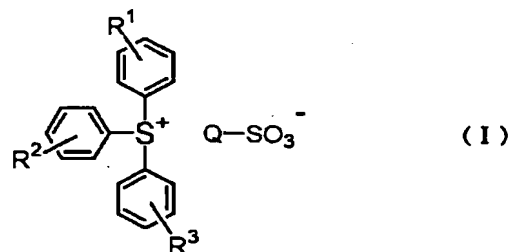
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規なスルホニウム塩を提供するとともに、これと樹脂成分とを含有し、ArFやKrFやF₂などのエキシマレーザーリソグラフィに適した、解像度やプロファイルに優

れる化学増幅型のポジ型レジスト組成物を提供することにある。

【0005】本発明者らは、検討を加えた結果、下式 (I) に示されるような特定の嵩高いアニオンを有するスルホニウム塩を有することにより、解像性を向上させることを見出し、本発明に到達した。

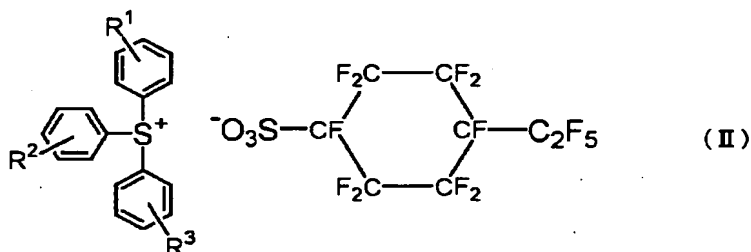
【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、〔1〕下式 (I) で示されるスルホニウム塩に係るものである。



(式中、R¹、R²、R³は、互いに独立に、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。式中、Qは、少なくとも一つのフッ素で置換されている脂環式炭化水素基を示し、該脂環式炭化水素基は、水酸基、フッ素以外のハロゲン、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていても良い。該アルキル基及び該アルコキシ基は、それぞれ独立に、水酸基又はハロゲンで置換されていても良い。)

【0007】さらに、本発明は、〔2〕下式 (II) で示されるスルホニウム塩に係るものである。



(式中、R¹、R²、R³は、前記の定義と同じである。)

【0008】また、本発明は、〔3〕酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となる樹脂と、〔1〕又は〔2〕に記載の化合物とを含有することの特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。

【0009】

【発明の実施の形態】化学増幅型のレジスト組成物に用いられる酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を

作用させることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。本発明の式 (I) で示されるスルホニウム塩は、該酸発生剤として、好適に使用される。

【0010】式 (I) において、R¹、R²、R³は、互いに独立に、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基を表す。アルキル基及びアルコキシ基は、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。具体的なアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などが挙げられ、アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが

(4) 003-171363 (P2003-8f63)

挙げられる。

【0011】また、式(I)において、Qは、少なくとも一つのフッ素で置換されている脂環式炭化水素基を示し、該脂環式炭化水素基は、水酸基、フッ素以外のハロゲン、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていても良い。該アルキル基及び該アルコキシ基は、それぞれ独立に、水酸基又はハロゲンで置換されていても良い。具体的な脂環式炭化水素基の例としては、パーフルオロシクロヘキシルなどが挙げられる。炭素数1～6のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロブチル基などが挙げられる。アルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。これらの中で、全てフッ素置換されている4-パーフルオロエチルパーフルオロシクロヘキシル基を用いた場合は、解像度が特に優れるので好ましい。すなわち、酸発生剤として、式(II)で示されるスルホニウム塩を用いると、レジストの解像度が特に優れるので好ましい。

【0012】式(I)で示されるスルホニウム塩の製法としては、例えば、相当するスルホニウムブロマイドを、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法や、Chem. Pharm. Bull., Vol. 29, 3753 (1981)の記載に準じて、相当するジフェニルスルホキシドとベンゼン系化合物とパーフルオロアルカンスルホン酸とを、トリフルオロ酢酸無水物の存在下で反応させる方法、特開平 8-311018 号公報の記載に準じて、相当するアリールグリニヤ試薬を塩化チオニルと反応させ、次いでトリオルガノシリルハライドと反応させてトリアリールスルホニウムハライドとした後、目的とする化合物の陰イオンと同じスルホン酸の銀塩と反応させる方法などにより製造できる。また、式(II)中の R^1 、 R^2 及び/又は R^3 が水酸基である化合物は、上記特開平 8-311018 号公報の記載に準じて、ベンゼン環上にtert-ブチル基を有するトリフェニルスルホニウム塩を、その化合物の陰イオンと同じスルホン酸で処理してtert-ブチル基を脱離させることにより製造できる。

【0013】式(I)に示されるスルホニウム塩の具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

【0014】トリフェニルスルホニウム パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネート、トリフェニルスルホニウム パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスル

ホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネート、トリフェニルスルホニウム パーフルオロシクロヘキシルスルホネート、4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロシクロヘキシルスルホネート、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム パーフルオロシクロヘキシルスルホネート、4-ヒドロキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロシクロヘキシルスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロシクロヘキシルスルホネート、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロシクロヘキシルスルホネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム パーフルオロシクロヘキシルスルホネート

【0015】次に、本発明のレジスト組成物を構成する樹脂成分について説明する。この樹脂は、酸に不安定な基を持つ重合単位を有し、それ自身ではアルカリに不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリに可溶となるものであり、酸の作用により一部の基が解裂し、解裂後はアルカリ可溶性となるものが挙げられる。酸に不安定な基として具体的には、各種のカルボン酸エステル部分を有する基や、各種のアセタール型エーテル部分を有する基等が挙げられる。

【0016】各種のカルボン酸エステル部分を有する基としては、例えば、メチルエステル及びtert-ブチルエステルに代表されるアルキルエステル；メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル；イソボルニルエステル及び2-アルキル-2-アダマンチルエステル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのような(メタ)アクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでよい。

(5) 003-171363 (P2003-063)

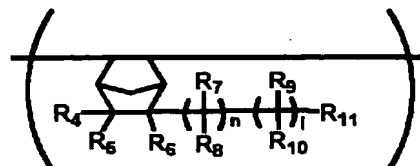
【0017】このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として、例えば2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを使用すると解像度が優れるので好ましい。このような嵩高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチルなどが挙げられる。これらの中では、特に(メタ)アクリル酸2-エチル-2-アダマンチルを用いた場合、感度、耐熱性のバランスが良いので好ましい。もちろん必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

【0018】(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルは、通常、2-アルキル-2-アダマンチノール又はその金属塩とアクリル酸ハライド又はメタクリル酸ハライドとの反応により製造できる。

【0019】また、アセタール型エーテル部分を有する基としては、具体的にはメトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、ヒバロイルオキシメトキシ基、メトキシエトキシメトキシ基、ベンジルオキシメトキシ基などが挙げられる。このようなアセタール型エーテル部分を有する重合単位へ導く樹脂は、これらの酸不安定基を一部有するヒドロキシステレンのヒドロキシル基をこれらの酸不安定基で置換したものでも良く、2-ノルボルネン系を置換する水酸基やヒドロキシアルキルの水酸基をこれらの酸不安定基で置換したものでも良い。中でも190nm以下の波長の放射線用レジストに用いられる場合、2-ノルボルネン系を置換する水酸基やヒドロキシアルキルの水酸基をこれらの酸不安定基で置換したものが、露光波長に対する透過率が高く、性能向上の面で好ましい。

【0020】本発明における樹脂は、酸に不安定な重合

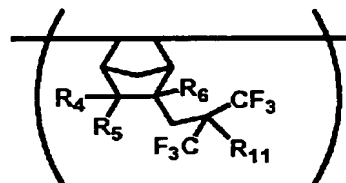
単位に加えてさらに、下式(III)で示される重合単位を有するものが挙げられる。



(III)

(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、水酸基、炭素数1~14のアルキル基、脂環式環もしくはラクトン環を表す。該アルキル基は、ハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い。該脂環式環及びラクトン環は、それぞれ独立に、ハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い。 n 又は1は、0~4の整数を表す。 R_7 、 R_8 は、それぞれ独立に、水素又は炭素数1~4のアルキル基を表す。 R_9 と R_{10} のいずれか又は両方は、少なくとも1つのフッ素原子で置換されている炭素数1~6のアルキル基である。 R_{11} は、水酸基又は酸の存在下で解離する酸不安定基を表す。)

【0021】式(III)で示される重合単位の中でも、下式(IV)で示される重合単位が、合成面から好ましい。

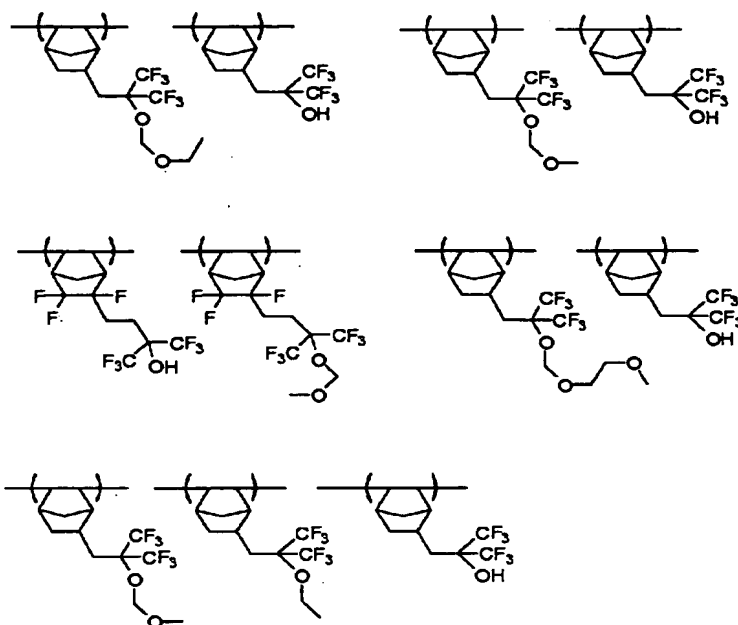


(IV)

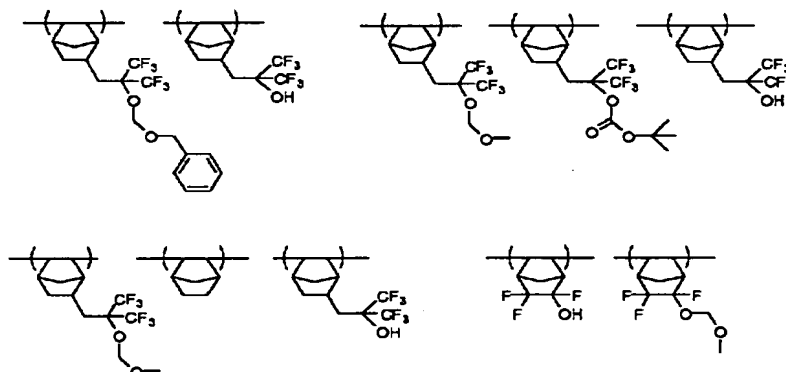
(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素、ハロゲン、水酸基、炭素数1~14のアルキル基、脂環式環もしくはラクトン環を表す。該アルキル基は、ハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い。該脂環式環もしくはラクトン環は、それぞれ独立に、ハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い。 R_{11} は、水酸基又は酸の存在下で解離する酸不安定基を表す。)式(III)や(IV)のような構造を有する樹脂は、190nm以下の露光波長の放射線レジスト用樹脂として露光波長の透過率が高いことから好ましい。

【0022】式(III)、(IV)で示される重合単位的具体例としては、以下のようなものが挙げられる。

(6) 003-171363 (P2003-963)



【0023】



【0024】これらの酸不安定基は、公知の保護基反応を施すことによって、又はこのような基を有する不飽和化合物をひとつのモノマーとする共重合を行うことによって、樹脂中に容易に導入することができる。

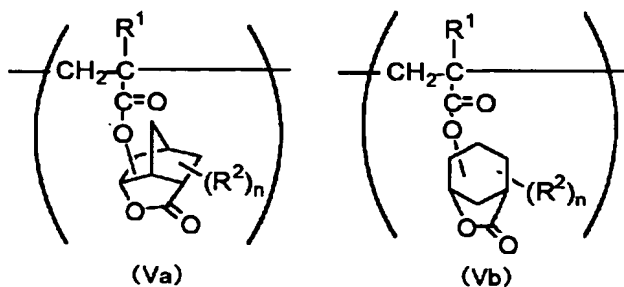
【0025】本発明における樹脂は、上記のような酸に不安定な基を有する重合単位他に、酸の作用により解裂しないか又は解裂しにくい他の重合単位を含有することも可能である。含有しうる他の重合単位としては、例えば、アクリル酸やメタクリル酸のような遊離のカルボン酸基を有するモノマーの重合単位、無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位、2-ノルボルネンの重合単位、(メタ)アクリロニトリルの重合単位、各種(メタ)アクリル酸エステル類の重合単位などを挙げることができる。Ar

F露光の場合は光吸収が大きくて好ましくはないが、KrF露光の場合は光吸収の問題が無いので、ヒドロキシスチレンの重合単位を用いることができる。

【0026】特に、p-ヒドロキシスチレンの重合単位、m-ヒドロキシスチレンの重合単位、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい(メタ)アクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの重合単位、下式(Va)、(Vb)で示される脂環式ラクトンの重合単位などを共重合させることはレジストの基板への接着性の点で好ましい。

【0027】

(7) 003-171363 (P2003-963)

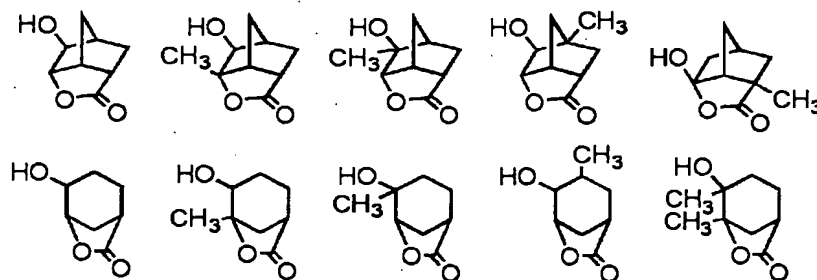


(式中、 R^1 、 R^2 は、互いに独立に、水素、メチル又はトリフルオロメチルを表し、 n は1～3の数を表す。 n が複数の場合には、 R^2 は、互いに同一でも異なってもよい。)

【0028】(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルは、市販されているが、例えば対応するヒドロキシアダマンタンを(メタ)アクリル酸又はそのハライドと反応させることにより、製造することもできる。また、(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンは、ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい α -若しくは β -ブチロラクトンにアクリル酸若しくはメタクリル酸を反応させるか、又は

ラクトン環がアルキルで置換されていてもよい α -若しくは β -ヒドロキシ- γ -ブチロラクトンにアクリル酸ハライド若しくはメタクリル酸ハライドを反応させることにより製造できる。式(Va)、(Vb)で示される脂環式ラクトンの重合単位に導くためのモノマーは、具体的には例えば、次のような水酸基を有する脂環式ラクトンの(メタ)アクリル酸エステル、それらの混合物等が挙げられる。これらのエステルは、例えば対応する水酸基を有する脂環式ラクトンと(メタ)アクリル酸類との反応により製造し得る(例えば特開2000-26446号公報)。

【0029】



【0030】(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、(メタ)アクリル酸3、5-ジヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、 α -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、 β -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、式(Va)、(Vb)で示される脂環式ラクトンの重合単位は、いずれも極性が高く、それらのいずれかを樹脂中に存在させることにより、それを含むレジストの基板への接着性が向上する。また、これらの重合単位は、レジストの解像性の向上にも寄与する。

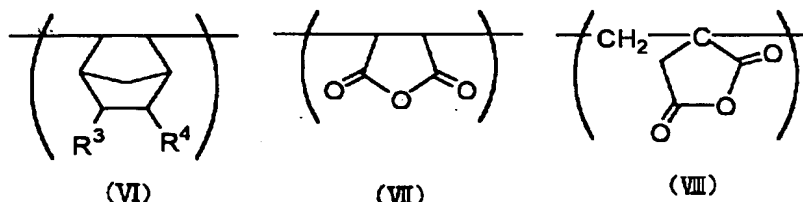
【0031】ここで、(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位に導くためのモノマーとしては、例えば、 α -アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- β 、 β -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -アクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 α -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトン、 β -アクリロイロキシ-

- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- γ -ブチロラクトン、 β -メタクリロイロキシ- α -メチル- γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

【0032】また、2-ノルボルネンの重合単位を含む樹脂は、その主鎖に直接脂環基を有するために頑丈な構造となり、ドライエッチング耐性に優れるという特性を示す。2-ノルボルネンの重合単位は、例えば対応する2-ノルボルネンの他に無水マレイン酸や無水イタコン酸のような脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を併用したラジカル重合により主鎖へ導入し得る。したがって、2-ノルボルネンの重合単位は、その二重結合が開いて形成されるものであり式(VI)で表すことができる。また、脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である無水マレイン酸の重合単位、無水イタコン酸の重合単位は、それらの二重結合が開いて形成されるものであり、それぞれ式(VII)及び(VIII)で表すことができる。

【0033】

(8) 003-171363 (P2003-\$63



【0034】ここで、式(VI)中のR³及びR⁴は、互いに独立に、水素、水酸基、ハロゲン、炭素数1~3のアルコキシ、炭素数1~8のアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COOZ(Zはアルコール残基である)を表すか、又はR³とR⁴が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を表す。ここで、炭素数1~8のアルキルは、水酸基、ハロゲン、炭素数1~3のアルコキシ基で置換されていてもよい。R³及び/又はR⁴が置換基を有してもよいアルキルである場合の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシル-2、2-ジトリフルオロメチルエチルなどが挙げられる。R³及び/又はR⁴が基-COOZである場合は、カルボキシルがエステルとなったものであり、Zに相当するアルコール残基としては、例えば、置換されていてもよい炭素数1~8程度アルキル、2-オキソオキソラン-3-イル又は2-オキソオキソラン-4-イルなどを挙げる事ができ、ここにアルキルの置換基としては、水酸基や脂環式炭化水素残基などが挙げられる。そこで、R³及び/又はR⁴が-COOZで示されるカルボン酸エステル残基である場合の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、2-オキソオキソラン-4-イルオキシカルボニル、1,1,2-トリメチルプロポキシカルボニル、1-シクロヘキシル-1-メチルエトキシカルボニル、1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエトキシカルボニル、1-(1-アダマンチル)-1-メチルエトキシカルボニルなどが挙げられる。

【0035】また、上式(VII)や(VIII)のよ

うな脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を含まない樹脂は、190nm以下の露光波長の放射線レジスト用樹脂として露光波長の透過率が高いことから好ましい。

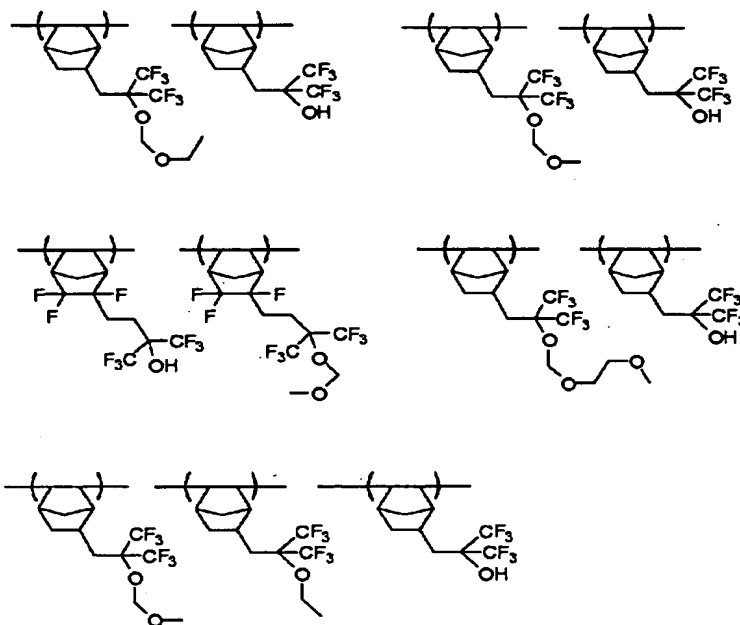
【0036】このような樹脂は、該当する(III)や(I V)や(VI)で示されるモノマーをPdやNiのような金属触媒を用いて、公知の配位重合で単独又は共重合を行うことによって得られる。

【0037】また、式(VI)で示される重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げる事ができる。

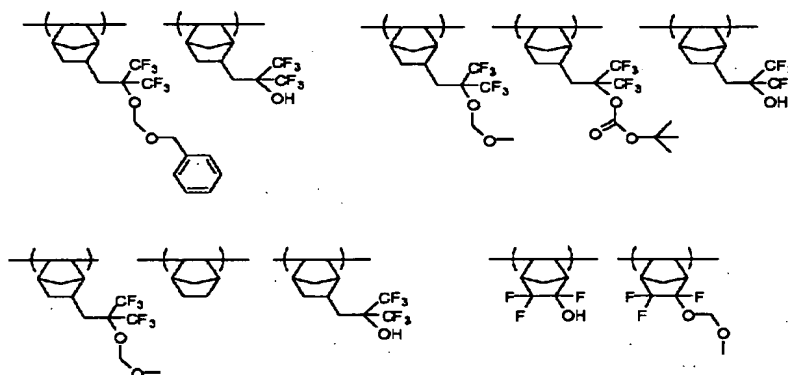
【0038】2-ノルボルネン、2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-tert-ブチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキソシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物など。

【0039】

(9) 003-171363 (P2003-.63)



【0040】



【0041】本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や酸に不安定な基の種類などによっても変動するが、一般には、酸に不安定な基を持つ重合単位を10～80モル%の範囲で含有するのが好ましい。そして、酸に不安定な基として特に、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、又は5-ノルボルネン-2-(2,2-ジトリフルオロメチル-2-アルコキシメトキシ)エチルの重合単位を用いる場合は、この単位が樹脂全体のうち15モル%以上となるようにするのが有利である。また、酸に不安定な基を持つ重合単位に加えて、酸の作用で解裂しにくい他の重合単位、例えば、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチルの重合単位、(メタ)アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、 α -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、 β -(メタ)アクリロイロキシ- γ -ブチロラクトンの重合単位、式(IIIa)、(IIIb)で示される脂環式ラクトンの重合単位、ヒドロキシスチレンの重合単位、

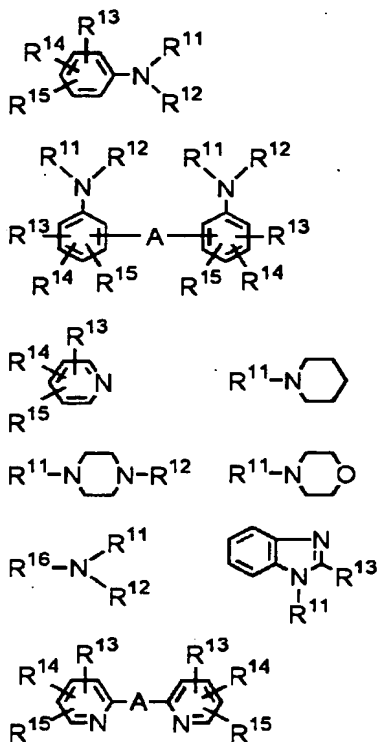
位、式(IV)で示される2-ノルボルネンの重合単位、脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位である式(V)で示される無水マレイン酸の重合単位、式(VI)で示される無水イタコン酸の重合単位などを存在させる場合は、それらの合計が、樹脂全体のうち20～90モル%の範囲となるようにするのが好ましい。

【0042】なお、2-ノルボルネン類及び脂肪族不飽和ジカルボン酸無水物を共重合モノマーとする場合には、これらは重合しにくい傾向があるので、この点を考慮し、これらは過剰に使用することが好ましい。

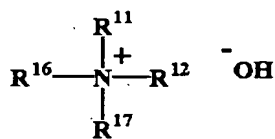
【0043】また、本発明の化学増幅型のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0044】

(10) 103-171363 (P2003-5H63)



【0045】



【0046】式中、R¹¹、R¹²及びR¹⁷は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリールは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。R¹³、R¹⁴及びR¹⁵は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。R¹⁶は、アルキル又はシクロアルキルを表す。該アルキル又はシクロアルキルは、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。

い。該アミノ基は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましい。Aは、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキレンは、炭素数2～6程度であることが好ましい。また、R¹¹～R¹⁷において、直鎖構造と分岐構造の両方を取り得るものについては、そのいずれでもよい。

【0047】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、樹脂を80～99.9重量%程度、そして酸発生剤を0.1～20重量%程度の範囲で含有することが好ましい。また、クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、レジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01～1重量%程度の範囲で含有することが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0048】本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液組成物とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後には均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0049】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターンニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0050】

【実施例】次に、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%及び部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値

(特 1) 103-171363 (P2003-0163)

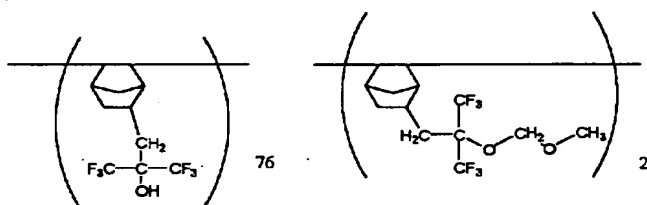
である。

【0051】酸発生剤合成例1：酸発生剤A1の合成
(トリフェニルスルホニウム パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネートの合成)
四つ口フラスコに、トリフェニルスルホニウム クロリド4.5gとアセトニトリル155gを仕込み、攪拌下にアセトニトリル110gに溶解させたパーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホン酸カリウム(RM98、ミテニ製)7.5gを加えて、室温で攪拌した。懸濁液を濾過し、濾液を濃縮した後、クロロホルム350gを加えた。得られたクロロホルム溶液をイオン交換水100gで洗浄した後、濃縮して結晶を得た。この結晶を、酢酸ブチル70gを用いて再結晶することにより、トリフェニルスルホニウム パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネート7.5g(収率6.9%)を得た。得られた結晶のESIマスペクトルの結果は、それぞれ $m/z=263.1, 187.2$ (positive)、 $m/z=461.0$ (negative)であった。

【0052】樹脂合成例1(pNBHFA)
ポリ5-ノルボルネン-2-(2,2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシ)エチル(以下、pNBHFAということがある。)の合成
スクリュ-管にテトラフルオロほう酸銀を4.3g量り取り、1,2-ジクロロエタン45gを加え、ついで、 π -アリルパラジウムクロロブリッジダイマー2.0gを添加し、攪拌し、錯体を調製した。30分攪拌後、フィルター濾過し、フラスコ中の5-ノルボルネン-2-

(2,2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシ)エチル(セントラル硝子(株)より入手)75gと1,2-ジクロロエタン75gの混合溶液中に滴下した。室温で、24時間攪拌後、適量のテトラヒドロフランを加え、溶液に水素を吹き込み、析出した黒色物を濾過によって除去した。得られたろ液を、酢酸エチル溶液に溶媒置換し、水洗を6回行った。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、ヘプタン中にチャージ、樹脂を析出させた。その後、デカントにより溶媒を廃棄し、固体を真空乾燥した。得られたポリ5-ノルボルネン-2-(2,2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシ)エチル(pNBHFA)の結晶は60.7gであった。また、重量平均分子量は約14300、分散度1.87(GPC法：ポリスチレン換算)であった。

【0053】樹脂合成例2：樹脂B1の合成例
フラスコに、合成例1で得られたpNBHFA6gとメチルイソブチルケトン60gとジイソプロピルエチルアミン7.5gを仕込んで、メトキシメチルクロライド3.9gを滴下し、室温で反応させた。反応開始より14時間後、適当量のメチルイソブチルケトンを加え、水洗を6回行った。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水360g、メタノール240gの混合液中にチャージし、樹脂を析出させた。濾過後、固体を真空乾燥した。得られたpNBHFAの部分メトキシメチル化した樹脂A1の結晶は6.0gであった。また、メトキシメチル化率は、核磁気共鳴($^1\text{H-NMR}$)分光計により、約24%と求めることができた。



【0054】樹脂合成例1：樹脂C1の合成
メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、及び α -メタクリロキシ- γ -ブチロラクトンを、5:2.5:2.5のモル比(20.0部:9.5部:7.3部)で仕込み、全モノマーに対して2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて、溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、

樹脂：10部(種類は表1記載のとおり)

酸発生剤：種類と量は、表1記載のとおり。

クエンチャー：E；2,6-ジイソプロピルアニリンを0.0075部

F；テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイドを0.03部

溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 95部

γ -ブチロラクトン 5部

精製した。その結果、重量平均分子量が約9,200の共重合体を得た。この共重合体を樹脂C1とする。

【0055】次に、以下の酸発生剤D1を用いてレジスト組成物を調製し、評価した例を示す。

酸発生剤D1：4-メチルフェニルジフェニルスルホニウム パーフルオロ-オクタンスルホネート

【0056】実施例1～2及び比較例1～2

表1に示す樹脂、酸発生剤を、以下に示す各成分と混合し、さらに孔径0.2 μm のフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

(12) 103-171363 (P2003-\$:藤橋

【0057】Brewer社製の“DUV-30J”を塗布し、215℃、60秒の条件でベークして厚さ1,600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上記のレジスト液を乾燥後の膜厚が0.19μmとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて160℃で60秒間プリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、ArFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、σ=0.6〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて130℃で60秒間ポストエキスポジャーベークを行い、さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、実効感度及び解像度を調べた。評価結果を表1に示した。

【0058】実効感度：0.18μmのラインアンドスペースパターンが1:1となる最少露光量で表示した。

【0059】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0060】プロファイルT/B：0.18μmのラインの上部の長さ(Tと示す)と底部(Bと示す)の比で表示した。1に近いほどプロファイルが良好であることを示す。

【0061】Brewer社製の有機反射防止膜用組成物である「DUV-30J-14」を塗布して215

℃、60秒の条件でベークすることによって厚さ1600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.13μmとなるよう塗布した。プリベークは、160℃60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行った。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、簡易型F₂エキシマレーザー露光機〔リソテックジャパン(株)から入手した「VUVES-4500」〕を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した。露光後は、ダイレクトホットプレート上にて、130℃で60秒間のポストエキスポジャーベーク(PEB)を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のウェハーを目視観察して、レジストが膜抜けする最少露光量(膜抜け感度)を求め、表1の結果を得た。

【0062】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをアロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が0.1μmとなるよう塗布し、130℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長157nmにおける透過率を、真空紫外分光器(日本分光製 VUV-200)を用いて測定し、表1に示す結果を得た。

【0063】

【表1】

例 No.	樹脂	酸発生剤	クエンチャー	実効感度	解像度	T/B	157nm	
	透過率	露光感度		(mJ/cm ²)	(μm)	(%)	(mJ/cm ²)	
実施例1	B1	A1(0.19部)	E	14	0.15	1	64	4
実施例2	B1	A1(0.19部)	F	42	0.14	1	64	15
比較例1	B1	D1(0.2部)	E	15	0.15	0.33	64	4
比較例2	B1	D1(0.2部)	F	56	0.15	0.83	64	20

【0064】表1に示されるように、実施例のレジスト組成物は、レジストとして機能し、比較例にくらべて解像性、プロファイルが向上している。また、157nmに対する透過率も高く、F₂用レジストとしても機能する。

樹脂：10部(種類は表1のとおり)

酸発生剤：種類と量は、表1のとおり。

クエンチャー：2,6-ジイソプロピルアニリンを0.0075部

溶剤：アロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 57部

γ-ブチロラクトン

3部

【0066】Brewer社製の“ARC-25”を塗布し、215℃、60秒の条件でベークして厚さ780Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上記のレジス

【0065】実施例3及び比較例3

表2に示す樹脂、酸発生剤を、以下に示す各成分と混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過してレジスト液を調製した。

ト液を乾燥後の膜厚が0.385μmとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて130℃で60秒間プリベークした。こう

(表3) 103-171363 (P2003-5横橋)

してレジスト膜を形成したウェハーに、ArFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、 $\sigma=0.6$ 〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて130℃で60秒間ポストエクスポージャーベークを行い、さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、実

効感度及び解像度を調べた。評価結果を表2に示した。

【0067】実効感度：0.18 μm のラインアンドスペースパターンが1:1となる最少露光量で表示した。

【0068】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0069】

【表2】

例 No.	樹脂	酸発生剤	実効感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
実施例3	C1	A1(0.19部)	20	0.145
比較例3	C1	D1(0.2部)	20	0.150

【0070】表2に示されるように、実施例のレジスト組成物は、レジストとして好適に機能し、比較例にくらべて解像性が向上している。

【0071】

【発明の効果】本発明のスルホニウム塩は、化学増幅型ポジ型レジストに好適に使用でき、その化学増幅型ポジ

型レジスト組成物は、解像度及びプロファイルが著しく改善され、感度などのレジスト諸性能も良好である。したがって、この組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー、F₂レーザーなどを用いたリソグラフィに適しており、それによって高い性能のレジストパターンを与える。

フロントページの続き

(72)発明者 楠本 武宏
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AC08 AD03
BE07 BE10 BG00 CB08 CB41
CB45 CC20 FA17
4H006 AA01 AA03 AB76 AB92